

008868706

WPI Acc No: 1991-372732/ 199151

Forming fluoro-resin film on plastic without freon solvent - by adding oligomer or polymer to poly-fluorinated gp. contg. monomer coating obtd. soln. on plastics and irradiating with electron beams

Patent Assignee: NISSHIN STEEL CO LTD (NISI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 3250034	A	19911107	JP 9048271	A	19900228	199151 B
------------	---	----------	------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 9048271 A 19900228

Abstract (Basic): JP 3250034 A

Method is carried out by adding 0.1-30 wt.% of oligomer of polymer (which may be dissolved or dispersed into the monomer) to a polyfluorinated gp. contg. electron-beam polymerisable monomer, coating the obtd. monomer soln. on the surface of a plastics and irradiating 0.5-20 M rad of electron beams to the coated surface to polymerise and cure the monomer.

The monomer is pref. 3-20C acrylate with a perfluoro alkyl gp. as the polyfluorinated gp. The oligomer or polymer is perfluoroalkyl gp. contg. oligomer or polymer, e.g. PTFE, hexafluoropropylene epoxide polymer, copolymer of tetrafluoroethylene with other monomer or copolymer of tetrafluoroethylene with hexafluoropropylene.

USE/ADVANTAGE - Polyfluorinated gp. contg. thin polymer film is formed on the surface of a plastics in a short time with good adhesion without using Freon solvent. (5pp Dwg.No.0/0)

⑫ 公開特許公報(A)

平3-250034

⑤Int. Cl.⁵C 08 J 7/04
B 05 D 7/02
7/24

識別記号

3 0 1 T

庁内整理番号

Z 7258-4F
8720-4D
8720-4D※

④公開 平成3年(1991)11月7日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全5頁)

④発明の名称 プラスチック表面への含フッ素高分子皮膜の形成方法

②特 願 平2-48271

②出 願 平2(1990)2月28日

⑦発 明 者 矢 野 宏 和 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社新材料研究所内

⑦発 明 者 森 浩 治 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社新材料研究所内

⑦発 明 者 興 石 謙 二 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社新材料研究所内

⑦発 明 者 増 原 憲 一 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社新材料研究所内

⑦出 願 人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

⑦代 理 人 弁理士 進 藤 満

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

プラスチック表面への含フッ素高分子皮膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1)多フッ素化基を有する電子線重合可能なモノマーに、該モノマーに溶解もしくは分散可能なオリゴマーまたはポリマーを重量比で0.1~30%添加したモノマー溶液をプラスチック表面に塗布した後、電子線を0.5~2.0Mrad照射してモノマーを重合、硬化させることを特徴とするプラスチック表面への含フッ素高分子皮膜の形成方法。

(2)モノマーが炭素数3~20個のもので、多フッ素化基としてパーフルオロアルキル基を有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のプラスチック表面への含フッ素高分子皮膜の形成方法。

(3)モノマーが炭素数3~20個のもので、多フッ素化基としてパーフルオロアルキル基を有するアクリレートであることを特徴とする特許請求の範

囲第1項または第2項に記載のプラスチック表面への含フッ素高分子皮膜の形成方法。

(4)オリゴマーまたはポリマーがパーフルオロアルキル基を有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のプラスチック表面への含フッ素高分子皮膜の形成方法。

(5)オリゴマーまたはポリマーがポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のプラスチック表面への含フッ素高分子皮膜の形成方法。

(6)オリゴマーまたはポリマーがヘキサフルオロプロピレンエポキシドの重合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のプラスチック表面への含フッ素高分子皮膜の形成方法。

(7)オリゴマーまたはポリマーがテトラフルオロエチレンと他のモノマーの共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のプラスチック表面への含フッ素高分子皮膜の形成方法。

(8)オリゴマーまたはポリマーがテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体

であることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載のプラスチック表面への含フッ素高分子皮膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プラスチック表面にフロン溶媒を使用せずに薄膜の含フッ素高分子皮膜を均一に形成できる方法に関する。

(従来技術)

プラスチックの表面を改質する方法として、フッ素化基を有する高分子皮膜を表面に形成して、撥水性、撥油性、非粘着性、潤滑性などを付与する方法がある。従来、この皮膜を形成するには、フッ素化基を有する高分子微粒子のフロン分散液やフロン溶解液をスプレー法、スピンコート法、浸漬法などで塗布し、乾燥させる方法で行っていた。例えば、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)のように、フロンへの溶解が困難なものは、その微粒子をフロン(トリクロロトリフルオロエタンなど)に分散させてフロン分散液にし、パーフル

不活性なものがあるが、このようなものの場合、高分子皮膜密着性が劣り、すべてのプラスチックに適用できるというものではなかった。

本発明は、これらの問題を解決した含フッ素高分子皮膜のプラスチック表面への形成方法を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、多フッ素化基を有する電子線重合可能なモノマーに、該モノマーに溶解もしくは分散可能なオリゴマーまたはポリマーを重量比で0.1~30%添加したモノマー溶液をプラスチック表面に塗布した後、電子線を0.5~20Mrad照射してモノマーを重合、硬化させる方法により含フッ素高分子皮膜をプラスチック表面に形成するようにした。

(作用)

モノマーは、液状であるため、フロンのような溶媒を使用しなくてもプラスチックに塗布することができ、塗布の場合の作業性、塗工性も溶媒分散液や溶解液と同等である。

オロアルキル基を有する(メタ)アクリレートの実合体などのように、フロンの溶解可能なものは、フロンの溶解して、フロン溶解液として、それらを塗布していた。ここで、分散液や溶解液の溶媒として、フロンを使用していたのは、作業性、塗工性が他の溶媒より優れているためである。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、溶媒にフロンを使用すると、乾燥の際蒸発したフロンがオゾン層を破壊するため、フロンの使用には環境上問題があった。

また、塗布した分散液や溶解液の乾燥は、プラスチックの変形や耐熱性の関係で常温で行っていたが、乾燥に数分から数十分要するものであった。乾燥時間を短くするには加熱すればよいが、加熱温度を高くすると、プラスチックの形状や寸法が変化してしまうため、あまり高くできないものであった。このため、乾燥時間は、加熱してもまだ数十秒から数分と長くかかり、生産性の低いものであった。

さらに、プラスチックには、種類により表面の

しかし、モノマーは、一般に表面張力が小さいため、厚膜に塗布する場合は問題ないが、薄く塗布すると、モノマー層が破れ、塗布ムラが生じる。このため、モノマー単独では膜厚が5 μ m以下の均一皮膜を形成することができない。

塗布ムラをなくすには表面張力および/または粘度を大きくすることが有効であるが、表面張力を大きくすると、同時に濡れ性も改善されてしまい、目的とする表面改質ができない。そこで、本発明では、モノマーに溶解もしくは分散可能なオリゴマーやポリマーで多フッ素化基を有するものを添加して粘度を大きくし、薄く塗布しても塗布ムラが生じないようにした。オリゴマーやポリマーは、多フッ素化基を有するので、これらの添加により皮膜の撥水性などの特性が損なわれることはない。

このオリゴマーまたはポリマーの添加は、重量比で0.1~30%にする。0.1%未満であると、粘度が大きくなり、30%を越えると、電子線を照射しても塗布液が硬化しなくなる。

オリゴマーまたはポリマーを添加したモノマー溶液は、プラスチックに塗布して電子線を照射すれば、常温でも瞬時に重合、硬化する。このため、加熱や乾燥時間が不要となり、生産性が高くなる。また、加熱により変形や寸法が変化しやすいものでも問題なく高分子皮膜を形成できる。

また、電子線は、モノマー層を通過して、プラスチック表層にも達するので、表面には活性点が生じ、モノマーと反応する。このため、高分子皮膜の密着は強固になる。

本発明で使用するモノマーは、電子線で重合しなければならないので、分子中にエチレン性不飽和二重結合を有し、また、皮膜に撥水性や撥油性などを付与するため、多フッ素化基が2フッ素化以上のものでなければならない。このようなモノマーの好ましいものとしては、炭素数が3~20個、好ましくは6~14個で、末端に多フッ素化基としてパーフルオロアルキル基を有するアクリレート、例えば、パーフルオロヘキシルエチルアクリレート、パーフルオロオクチルエチルアクリ

形成するには、プラスチックに直接モノマーを塗布して、電子線を照射するだけで形成できる。プラスチックは電子線により活性点が生じるものであれば種類を問わない。モノマーの塗布前の前処理は通常施さなくてもよいが、皮膜密着性を特に高めたい場合には、活性化処理(例えば、コロナ放電処理)を施してもよい。塗布は、スプレー法、浸漬法、ロールコート法、スピンコート法など公知方法によればよい。

電子線の照射は、市販の電子線加速器を用いて、0.5~20 Mrad照射すればよい。線量が0.5 Mrad未満であると、モノマーの重合が不完全で、均一な皮膜が形成できず、20 Mradを超えると、生成した高分子皮膜が逆に分解するようになる。なお、電子線照射の際に酸素が存在すると、モノマーが重合障害を起こすので、雰囲気は窒素ガスやアルゴンガスのような不活性雰囲気にするのが好ましい。

(実施例)

実施例1

レート、パーフルオロオクチルブチルアクリレート、2-トリフルオロノチルパーフルオロオクチルプロピルアクリレート、2-トリフルオロノチルパーフルオロヘブチルエチルアクリレートなどである。モノマーは、1種だけのものでも、2種以上のものを混合したものでもよい。

オリゴマー、ポリマーの多フッ素化基は、モノマーの場合と同様、2フッ素化以上のものであり、分子中にパーフルオロアルキル基を有するものが好ましい。このようなものとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンエポキシドの重合物、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体などがある。これらのモノマーへの添加は、オイル状もしくは微粒子にして添加し、均一に溶解もしくは分散するようにする。

モノマー溶液には、必要に応じて消泡剤、レベリング剤、カップリング剤などの添加剤を添加したものでよい。

本発明によりプラスチック表面に高分子皮膜を

パーフルオロオクチルエチルアクリレート〔ヘキスト社製、AE800〕にヘキサフルオロプロピレンエポキシドのポリマー(デュボン社製、Krytox 143AY)を重量比で10%添加したモノマー溶液を調製し、これを、表面を清浄にしたポリスルホン樹脂表面にスピンコート法で塗布した後、窒素ガス雰囲気下、加速電圧200KV、線量10 Mradの照射条件で電子線を照射して硬化させたところ、厚さ1μmの高分子皮膜が得られ、皮膜は均一であった。

次に、この皮膜を形成したポリスルホン樹脂表面および水中での超音波1時間洗浄後の表面に対する水またはヨウ化ノチレンの接触角(deg)を静置液滴法で測定したところ、次のように接触角は未処理皮膜より大きかった。

区 分	接触角(対H ₂ O)	接触角(対C ₂ H ₂)
皮膜形成前	83	18
皮膜形成後	116	90
超音波洗浄後	116	91

また、表面にセロハンテープを貼付けて剝離し

ても、皮膜の剝離は認められなかった。

実施例 2

実施例 1 でのヘキサフルオロプロピレンエポキシドポリマーの添加量を 25% に、また、電子線照射の線量を 7 Mrad に変更して皮膜を形成したところ、厚さ 2 μm の高分子皮膜が得られた。この皮膜は、均一で、皮膜に対する水またはヨウ化ノチレンの接触角を同様に測定したところ、次のようになった。

区 分	接触角(対 H_2O)	接触角(対 CH_2I_2)
皮膜形成前	83	18
皮膜形成後	115	91
超音波洗浄後	114	90

また、セロハンテープ貼付けによる皮膜剝離も認められなかった。

実施例 3

パーフルオロオクチルエチルアクリレート〔ヘキスト社製、AE800〕にポリテトラフルオロエチレンの微粉末ポリマー〔ダイキン(株)製、ルブロン L-2〕を重量比で 0.5% 添加したモノマ

分子皮膜が得られた。この皮膜は均一で、皮膜に対する水またはヨウ化ノチレンの接触角を同様に測定したところ、次のようになった。

区 分	接触角(対 H_2O)	接触角(対 CH_2I_2)
皮膜形成前	76	42
皮膜形成後	120	93
超音波洗浄後	120	93

また、セロハンテープ貼付けによる皮膜剝離も認められなかった。

実施例 5

パーフルオロヘキシルエチルメタクリレート(ヘキスト社製、AE600)にキシレン分散テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体微粒子ポリマーを固形分重量比で 1% 添加した後、しばらく放置してキシレンを蒸発させた。

次に、このモノマー溶液を表面を清浄にしたポリスチレン樹脂に浸漬法で塗布し、実施例 1 と同要領で電子線を線量 12 Mrad 照射し、硬化させた。この皮膜の膜厚は 5 μm で、均一であった。また、この皮膜に対する水またはヨウ化ノチレンの接触

角を同様に測定したところ、次のようになった。

一溶液を調製し、これを、表面を清浄にしたポリメチルメタクリレート表面にバーコーター #4 で塗布した後、窒素ガス雰囲気下、加速電圧 200 KV、線量 3 Mrad の照射条件で電子線を照射して硬化させたところ、厚さ 4 μm の高分子皮膜が得られ、皮膜は均一であった。

この皮膜に対する水またはヨウ化ノチレンの接触角を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、次のようになった。

区 分	接触角(対 H_2O)	接触角(対 CH_2I_2)
皮膜形成前	76	42
皮膜形成後	114	93
超音波洗浄後	113	92

また、セロハンテープ貼付けによる皮膜剝離も認められなかった。

実施例 4

実施例 3 でのポリテトラフルオロエチレン微粉末ポリマーの添加量を 5% に、塗布法をスピンコート法に、さらに、電子線照射の線量を 5 Mrad に変更して皮膜を形成したところ、厚さ 5 μm の高

角を同様に測定したところ、次のようになった。

区 分	接触角(対 H_2O)	接触角(対 CH_2I_2)
皮膜形成前	88	39
皮膜形成後	112	91
超音波洗浄後	111	90

また、セロハンテープ貼付けによる皮膜剝離も認められなかった。

実施例 6

実施例 5 での共重合体微粒子添加量を 15% に、塗布法をバーコーター法(#4)に、電子線照射の線量を 15 Mrad にして皮膜を形成したところ、厚さ 4 μm の均一な皮膜を形成できた。

また、接触角は次の通りであった。

区 分	接触角(対 H_2O)	接触角(対 CH_2I_2)
皮膜形成前	88	39
皮膜形成後	114	92
超音波洗浄後	113	90

また、セロハンテープ貼付けによる皮膜剝離も認められなかった。

(比較例)

比較例 1

実施例 1 において、モノマー溶液のヘキサフルオロプロピレンエポキシドポリマー添加量を重量比で 0.05% にして、薄く塗布したところ、塗布面の大部分が被覆されず、著しい塗布ムラのある皮膜しか形成できなかった。

比較例 2

実施例 2 において、ヘキサフルオロプロピレンエポキシドポリマーの添加量を 50% にして、皮膜を形成したところ、モノマー溶液は硬化しなかった。

比較例 3

実施例 3 において、ポリテトラフルオロエチレン微粉末ポリマーの添加量を 0.01% にして皮膜形成を行ったが、比較例 1 と同様、著しく塗布ムラのある皮膜しか形成できなかった。

比較例 4

実施例 4 において、ポリテトラフルオロエチレンポリマーの添加量を 50% にして皮膜形成を行ったが、比較例 2 と同様、モノマー溶液は硬化しな

かった。

比較例 5

実施例 3 において、電子線照射の線量を 50 Mrad に変更したところ、硬化不十分のため、接触角は、あまり大きくなりず、超音波洗浄すると、小さくなってしまった。

区 分 接触角(対 H₂O) 接触角(対 CH₂I₂)

皮膜形成前	76	42
皮膜形成後	86	35
超音波洗浄後	80	36

比較例 6

実施例 6 において、電子線照射線量を 0.05 Mrad にしたところ、モノマー溶液は硬化しなかった。

(発明の効果)

以上のように、本発明によれば、フロン溶媒を使用せずにプラスチック表面に多フッ素化基を有する薄膜の高分子皮膜を短時間に密着性よく形成できる。

特許出願人

日新製鋼株式会社

第 1 頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

B 05 D 7/24
B 32 B 27/08
27/30
C 08 J 7/18

識別記号

302 L
D

庁内整理番号

8720-4D
7258-4F
8115-4F
7258-4F